

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-297423

(43)Date of publication of application : 17.10.2003

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/58

(21)Application number : 2002-100543

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICALS CORP

(22)Date of filing : 02.04.2002

(72)Inventor : NODA DAISUKE

SHIZUKA KENJI

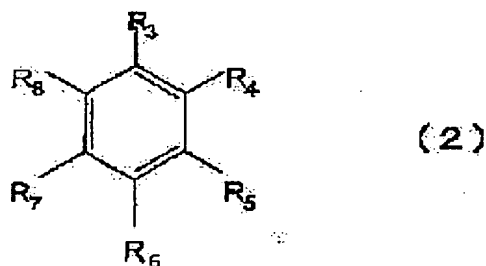
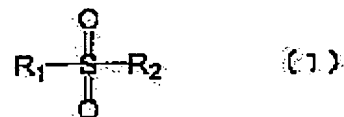
KINOSHITA SHINICHI

(54) NONAQUEOUS SYSTEM ELECTROLYTE SOLUTION AND NONAQUEOUS SYSTEM ELECTROLYTE SOLUTION SECONDARY BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium secondary battery having improved safety when overcharged and capable of suppressing battery performance degradation after high temperature preservation, and a nonaqueous system electrolyte solution from which the lithium secondary battery can be obtained.

SOLUTION: The nonaqueous system electrolyte solution secondary battery comprises negative and positive electrodes capable of storing and releasing lithium and a nonaqueous system electrolyte solution including a solute and organic solvent, wherein the organic solvent contains a sulfone compound of general formula (1) as shown below and an aromatic compound of general formula (2) with a molecular weight equal to or less than 500.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-297423

(P2003-297423A)

(43) 公開日 平成15年10月17日 (2003. 10. 17)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40
4/58

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
4/58

テ-マ-ト* (参考)

A 5 H 0 2 9
5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-100543 (P2002-100543)

(22) 出願日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 野田 大介

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

(72) 発明者 志塚 賢治

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社内

(74) 代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

最終頁に続く

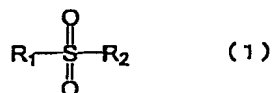
(54) 【発明の名称】 非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液

(57) 【要約】

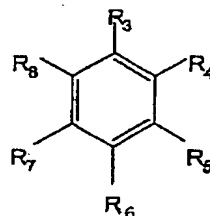
【課題】 過充電時の安全性が高くかつ高温保存後の電池性能劣化が抑制されたリチウム二次電池及びそれを得ることのできる非水系電解液を提供する。

【解決手段】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式 (1) で表されるスルホン化合物と下記一般式 (2) で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有する非水系電解液二次電池。

【化1】



【化2】

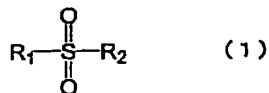


(2)

【特許請求の範囲】

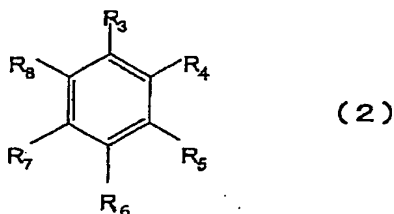
【請求項1】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホン化合物と下記一般式（2）で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化1】



（式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。）

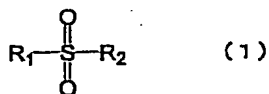
【化2】



（式中、R₃～R₈はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、或いは炭素数11～14のアリールシクロアルキル基である。）

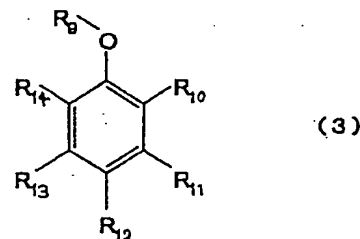
【請求項2】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホン化合物と下記一般式（3）で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池。

【化3】



（式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。）

【化4】



（式中、R₉は炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、R₁₀～R₁₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、R₉とR₁₀～R₁₄とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。）

【請求項3】 一般式（1）において、R₁及びR₂はそれぞれ独立して、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基又はメチル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいフェニル基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい、請求項1又は2に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項4】 一般式（1）で表されるスルホン化合物が、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン又は3-スルホレンである、請求項3に記載の非水系電解液二次電池。

【請求項5】 一般式（1）で表されるスルホン化合物が、非水系電解液の0.1～5重量%の割合で含有されている、請求項1～4のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項6】 一般式（2）または一般式（3）で表される分子量500以下の芳香族化合物が、非水系電解液の0.1～10重量%の割合で添加されている、請求項1～5のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項7】 ビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートが非水系電解液の0.1～10重量%の割合で添加されている、請求項1～6のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

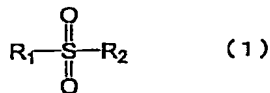
【請求項8】 正極が、リチウム遷移金属複合酸化物を含有する、請求項1～7のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項9】 負極が、X線回折における格子面（002面）のd値が0.335～0.340nmの炭素材料からなる、請求項1～8のいずれかに記載の非水系電解液二次電池。

【請求項10】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホ

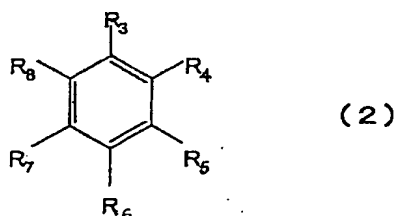
ン化合物と下記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液。

【化5】



(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

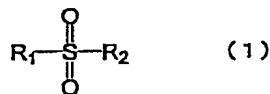
【化6】



(式中、R₃～R₈はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、或いは炭素数11～14のアリールシクロアルキル基である。)

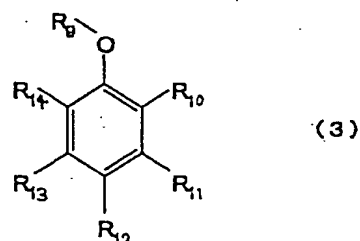
【請求項11】 リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液。

【化7】



(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

【化8】



(式中、R₉は炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、R₁₀～R₁₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、R₉とR₁₀～R₁₄とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水系電解液二次電池及びそれに用いる非水系電解液に関する。詳しくは、高温保存時の電池の劣化を防止した信頼性の高い非水系電解液二次電池及びそれを提供するための非水系電解液に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム二次電池が注目されている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い、電池特性の改善も要望されている。このようなリチウム二次電池の電解液の溶媒としては、例えば炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の環状炭酸エステル類またはγ-ブチロラクトン等の環状カルボン酸エステル類などの高誘電率溶媒と、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル類またはジメトキシエタン等のエーテル類などの低粘度溶媒を適宜混合したものが用いられている。これらの非水系溶媒は、誘電率が高く、また酸化電位が高いために電池使用時の安定性にも優れる等の電池特性上優れた溶媒である。

【0003】 一方、上記非水系溶媒を用いた電解液は、該非水系溶媒の高安定性のために高い電位での使用が可能であるが故に、逆に充電時等に所定の上限電圧以上の電圧になる、いわゆる過充電現象が問題となりやすい。過充電になると、電池の変形や発熱だけでなく、甚だしい場合には発火、破裂等の現象をも招き得るため、過充電時の二次電池の安全性を向上させることは重要である。

【0004】 従来、このような過充電時の安全性を向上させる試みとして、過充電防止剤を電解液に添加し、電流を遮断する方法が知られている。即ち、過充電防止剤として、電池の上限電圧値以上の酸化電位を有するピフェニル等の芳香族化合物を電解液に添加し、過充電状態となった際には、上記芳香族化合物が酸化重合

して活物質表面に高抵抗の被膜を形成することによって過充電電流を抑えて過充電の進行を止める方法である（例えば、特開平9-106835号公報等）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平9-106835号公報に記載された過充電防止剤であるビスフェニルや3-クロロチオフェン、フラン等が添加された電池は過充電状態での安全性は確保できるものの、通常の充電状態で高温保存した場合、過充電時に進行するはずの酸化重合反応が徐々に進行してしまい、それによって生成した皮膜の抵抗により電池性能が著しく低下するという問題があった。

【0006】そこで、過充電防止剤の高温保存時における反応を抑制し、過充電時の安全性を確保するとともに、高温保存後も安定した性能を維持するための添加剤が求められていた。

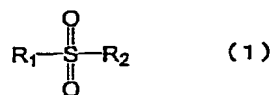
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、従来の過充電防止剤の通常充電状態で高温保存時の反応を抑制し、高温保存後の電池性能を高めることにある。本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、従来公知の芳香族化合物系の過充電防止剤と併せて特定の化合物を用いることによって、芳香族化合物の反応を抑制し、高温保存後の電池性能の劣化を改善できることを見出して、本発明を完成した。

【0008】即ち本発明の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホン化合物と下記一般式（2）で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0009】

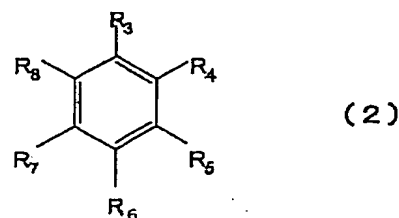
【化9】



【0010】（式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。）

【0011】

【化10】

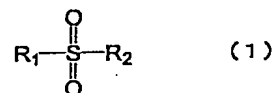


【0012】（式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_8$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、或いは炭素数11～14のアリールシクロアルキル基である。）

本発明の他の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と溶質及び有機系溶媒からなる非水系電解液とを備えた非水系電解液二次電池において、上記有機系溶媒中に、下記一般式（1）で表されるスルホン化合物と下記一般式（3）で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液二次電池、に存する。

【0013】

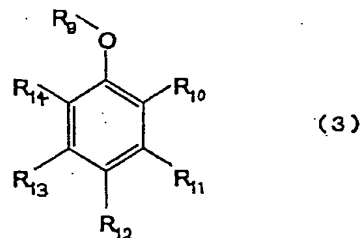
【化11】



【0014】（式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、 R_1 と R_2 は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。）

【0015】

【化12】



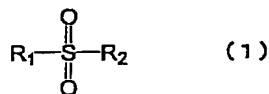
【0016】（式中、 R_9 は炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、 $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、 R_9 と $\text{R}_{10} \sim \text{R}_{14}$ とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。）

また本発明のさらに他の要旨は、リチウムを吸蔵・放出

することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液、に存する。

【0017】

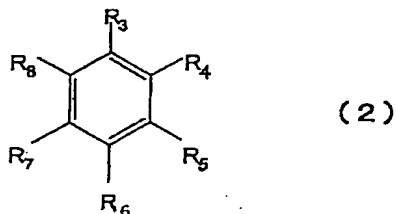
【化13】



【0018】(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。)

【0019】

【化14】

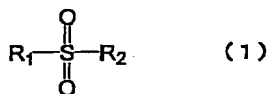


【0020】(式中、R₃～R₈はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、炭素数6～12のアリール基、或いは炭素数11～14のアリールシクロアルキル基である。)

また本発明のさらに他の要旨は、リチウムを吸蔵・放出することが可能な負極及び正極と組合せて使用するための二次電池用非水系電解液であって、溶質及び有機系溶媒からなり、上記有機系溶媒中に、下記一般式(1)で表されるスルホン化合物と下記一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを含有することを特徴とする非水系電解液、に存する。

【0021】

【化15】

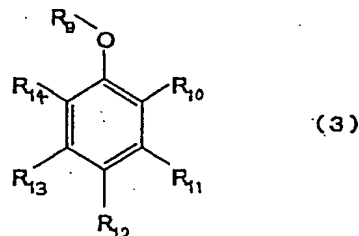


【0022】(式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形

成していてもよい。)

【0023】

【化16】



【0024】(式中、R₉は炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、R₁₀～R₁₄はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12の鎖状アルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、或いは炭素数6～12のアリール基であり、R₉とR₁₀～R₁₄とは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。)

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態につき詳細に説明する。本発明の非水系電解液に使用される有機系溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状炭酸エステル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン等の鎖状エーテル類、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等の環状カルボン酸エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステル類等が挙げられ、これらを単独であるいは適宜2種類以上を混合して使用する。

【0026】本発明の非水系電解液においては、電解液中に前記一般式(1)で表されるスルホン化合物と、前記一般式(2)または一般式(3)で表される、分子量500以下の芳香族化合物を共に含有することを特徴とする。前記一般式(1)中のR₁及びR₂は、それぞれ独立してアリール基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアルキル基又はアルキル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよいアリール基であり、R₁とR₂は互いに結合して不飽和結合を含んでいてもよい環状構造を形成していてもよい。

【0027】上記のR₁及びR₂が取り得るアルキル基は、好ましくは炭素数1～4のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等を挙げることができる。該アルキル基の置換基となりうるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基などを挙げることができるが、フェニル基が好ましい。また、アルキル基の置換基

となりうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子及び臭素原子が好ましい。これらの置換基はアルキル基に複数個置換していてもよく、またアリール基とハロゲン原子とが共に置換していてもよい。上記のR₁及びR₂が互いに結合して形成する環状構造は4員環以上であり、それは二重結合または三重結合を含んでいてもよい。上記のR₁とR₂とが互いに結合して形成する結合基としては、例えば $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2-$ を例示することができる。これらの結合基の水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、アリール基などによって置換されていてもよい。

【0028】上記一般式(1)で表されるスルホン化合物の具体例としては、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、エチルメチルスルホン、メチルプロピルスルホン、エチルプロピルスルホン、ジフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、エチルフェニルスルホン、ジベンジルスルホン、ベンジルメチルスルホン、ベンジリエチルスルホン等の鎖状スルホン、スルホラン、2-メチルスルホラン、3-メチルスルホラン、2-エチルスルホラン、3-エチルスルホラン、2,4-ジメチルスルホラン、3-スルホレン、3-メチルスルホレン、2-フェニルスルホラン、3-フェニルスルホラン等の環状スルホン及び上記鎖状スルホンや環状スルホンのハロゲン化合物を挙げることができる。

【0029】これらの一般式(1)で表されるスルホン化合物の中でも化合物の電池内での安定性の面からジメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン及び3-スルホレンが好ましい。これらの一般式(1)で表されるスルホン化合物は一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。電解液中に含まれる一般式(1)のスルホン化合物の量は0.1~5重量%であることが好ましく、0.1~2重量%であればより好ましく、0.2~1重量%であればなお好ましい。含有量が多すぎると電池特性に悪影響を及ぼすという問題点が生じることがあり、また、含有量が少なすぎると充分な反応抑制効果が得られない。

【0030】本発明においては、上記一般式(1)で表されるスルホン化合物は、過充電電位領域で酸化される前記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物と併用することにより、過充電防止効果が得られるとともに、通常の充電電位での高温保存時に起こる該芳香族化合物の反応を抑制することができる。

【0031】上記の過充電電位領域で酸化される前記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物は、その酸化電位を通常4.3~

4.9Vの範囲に有するものである。ここで酸化電位は、下記のサイクリックボルタンメトリー法によって測定することができる。

【酸化電位の測定法】底面部分のみ露出した径1.6mmの白金線を作用極、リチウム金属を対極および参照極とした、ガラスフィルターで作用極側と対極側が区切られたH型セルを用いて、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)との体積比率7:3の混合溶媒にLiPF₆を1mol/Lの濃度で溶解した電解液に試料となる芳香族化合物を0.15mmol/g添加したものをこのセルに入れる。次いで、作用極の電位を酸化側(貴側)に20mV/秒の掃引速度で掃引する。このとき0.5mA/cm²の電流密度が流れ出す電位を酸化開始電位と規定する。測定は便宜上室温(25℃付近)で行う。

【0032】上記の方法によって測定される、化合物の酸化電位は、通常4.9V以下、好ましくは4.7V以下である。酸化電位が高すぎると過充電防止効果が小さくなる傾向にある。ただし、あまりに酸化電位が低いと通常条件での電池使用時にも反応して電池特性を劣化させることがあるので、通常4.3V以上、好ましくは4.4V以上、さらに好ましくは4.5V以上とする。

【0033】上記一般式(2)で表される分子量500以下の芳香族化合物としては、例えばビフェニル、2-メチルビフェニル、3-メチルビフェニル、4-メチルビフェニル、2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-2-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-3-シクロヘキシルベンゼン、1-フルオロ-4-シクロヘキシルベンゼン、2-シクロヘキシルトルエン、3-シクロヘキシルトルエン、4-シクロヘキシルトルエン、o-ターフェニル、m-ターフェニル、p-ターフェニル、3-シクロヘキシルビフェニル、1,3-ジフェニルシクロヘキサン、1-シクロヘキシル-3-フェニルシクロヘキサン、1,3-ジシクロヘキシルベンゼン等が挙げられる。

【0034】これらの一般式(2)で表される芳香族化合物は一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。また上記一般式

(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物としては、例えばジフェニルエーテル、2-フェノキシトルエン、3-フェノキシトルエン、4-フェノキシトルエン、ビス(2-トリル)エーテル、ビス(3-トリル)エーテル、ビス(4-トリル)エーテル、ジベンゾフラン、2,3-ベンゾフラン等が挙げられる。

【0035】これらの一般式(3)で表される芳香族化合物は一種類だけを選択して使用してもよいし、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。上記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物は、非水系電解液の0.1~10重量%の割合で

添加されているのが好ましく、より好ましくは1～5重量%の範囲である。

【0036】上記一般式(1)で表されるスルホン化合物、並びに一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物に加えて、さらにビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートを併用すると、一層優れた過充電防止効果及び保存安定性を発揮させるだけでなく、電池のサイクル特性も向上させることが可能となるので好ましい。ビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートは非水系電解液の0.1～10重量%の割合で添加するのが好ましい。

【0037】本発明の非水系電解液中の溶質としては、リチウム塩を用いる。該リチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 等を挙げることができる。これらの2種以上を混合して用いてもよい。上記リチウム塩の中でも、 LiBF_4 及び LiPF_6 を使用するのが好ましい。リチウム塩の濃度は、電解液に対して、通常0.5～2.5M、好ましくは0.75～1.5Mである。リチウム塩濃度が高すぎても低すぎても電導度の低下が起き、電池特性に悪影響があることがある。

【0038】本発明の非水系電解液は、必要に応じてさらに他の成分を含有することができる。かかる他の成分としては、例えば、電池の活物質表面に被膜(SEI)を形成するための各種の添加剤や界面活性剤を挙げることができる。本発明の非水系電解液二次電池は、正極、負極及び前記非水系電解液を含有する。前記非水系電解液は、通常、正極と負極との間の電解質層の成分として用いられるが、過充電時の安全性と高温保存安定性を向上させることができれば、電池のどこに用いられていてもよい。

【0039】本発明の二次電池を構成する正極の活物質としては、好ましくはリチウム遷移金属複合酸化物を使用する。該リチウム遷移金属複合酸化物としては、例えば LiCoO_2 等のリチウムコバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウムニッケル酸化物、 LiMn_2O_4 等のリチウムマンガン酸化物等を挙げることができる。特にリチウムとコバルト及び／又はニッケルとを必須成分とする金属複合酸化物が好ましい。これらリチウム遷移金属複合酸化物は、主体となる遷移金属元素の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr等の他の金属種で置き換えることにより安定化させることができ、好ましい。正極の活物質を複数種併用することもできる。

【0040】本発明の二次電池を構成する負極の活物質としては、リチウムを吸蔵及び放出し得る物質であればよいが、炭素質物が好ましい。該炭素質物としては、例

えば様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や、人造黒鉛、天然黒鉛等が挙げられる。好適には種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温熱処理によって製造された人造黒鉛並びに黒鉛化メソフェーズ小球体、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素繊維等の他の人造黒鉛及び精製天然黒鉛、或いはこれらの黒鉛にピッチを含む種々の表面処理を施した材料が使用される。これらの炭素質物は、学振法によるX線回折で求めた格子面(002面)のd値(層間距離)が0.335～0.34nmであるものが好ましく、0.335～0.337nmであるものがより好ましい。灰分は1重量%以下であるのが好ましく、0.5重量%以下であるのがより好ましく、0.1重量%以下であるのが特に好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ(Lc)は30nm以上であるのが好ましく、50nm以上であるのがより好ましく、100nm以上であるのが特に好ましい。これらの炭素質物にリチウムを吸蔵・放出可能な他の活物質を更に混合して用いることもできる。炭素質物以外のリチウムを吸蔵・放出可能な活物質としては、酸化錫、酸化珪素等の金属酸化物材料、更にはリチウム金属並びに種々のリチウム合金を例示することができる。これらの負極材料は二種類以上を混合して用いてもよい。

【0041】上記の正極及び負極は、それぞれ、通常、上記の活物質と結着剤とを含有する。該結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン・ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエンゴム等を挙げることができる。さらに必要に応じて、電極中には、銅やニッケル等の金属材料、グラファイト、カーボンブラック等のような炭素材料等の導電材を含有させることもできる。特に正極については、導電材を含有させるのが好ましい。

【0042】正極又は負極の電極を製造する方法については、特に限定されない。例えば、活物質に、必要に応じて結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー状とし、集電体の基板に塗布し、乾燥することにより製造することができるし、また、該活物質をそのままロール成形してシート電極としてもよく、圧縮成形によりペレット電極とすることもできる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン等が挙げられる。

【0043】電極に使用できる集電体としては、負極集電体として、銅、ニッケル、ステンレス等の金属又は合金、好ましくは銅が挙げられ、また、正極集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又は合金、好ましくはアルミニウム及びその合金が挙げられる。本発明の二次電池は、通常、正極と負極との間にセパレータが介装される。使用するセパレータの材質や形状については、特に限定されないが、電解液に対して安

定で、保液性の優れた材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等を用いるのが好ましい。

【0044】少なくとも上記の負極、正極及び非水系電解液を備えた本発明に係る非水系二次電池を製造する方法については、特に限定されず、通常採用されている非水系二次電池の製造方法の中から適宜選択することができる。また、本発明の二次電池の形状については特に限定されず、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0045】

【実施例】以下、本発明の具体的態様を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

【正極の作製】正極は、正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 90重量%と導電剤としてのアセチレンブラック5重量%と結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、 $20\mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に塗布し乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径12mmの打ち抜きポンチで打ち抜いて作製した。

【0046】【負極の作製】負極は、負極活物質としての黒鉛 (面間隔 0.336nm) 95重量%と結着剤のポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5重量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した後、 $20\mu\text{m}$ 厚さの銅箔の片面に塗布し乾燥し、さらにプレス機で圧延したものを直径12mmで打ち抜いて作製した。

【0047】【電池の組立】アルゴン雰囲気の下ドライボックス内で、CR2032型コインセルを使用して、リチウム二次電池を作製した。即ち、正極缶の上に正極を置き、その上にセパレータとして $25\mu\text{m}$ の多孔性ポリエチレンフィルムを置き、ポリプロピレン製ガスケットで押さえた後、負極を置き、厚み調整用のスペーサーを置いた後、電解液を加え電池内に十分しみこませた後、負極缶を載せて電池を封口した。なお、実施例および比較例で電池の容量は、充電上限4.2V、放電下限3.0Vで約4.0mAhになる設計とした。

【0048】この際、正極活物質重量 $W(c)$ と負極活物質重量 $W(a)$ との比率は、電池の通常使用上限電圧において、正極から放出されるリチウムイオンが、対向する負極上でリチウム金属の析出を起こさない範囲が好ましいので、負極と正極との容量比 R_q が $1.1 \leq R_q \leq 1.2$ となるように、その重量を決定した。なお、容量比 R_q は、 $Q(a) \times W(a) / \{Q(c) \times W(c)\}$ で求めた。ここで、電池の初期充電条件に対応

する条件下での、正極活物質の重量当たりの電気容量を $Q(c)\text{mAh/g}$ 、リチウム金属が析出することなしにリチウムを最大限に吸蔵しうる負極活物質の重量当たりの電気容量を $Q(a)\text{mAh/g}$ とした。 $Q(c)$ 及び $Q(a)$ は、正極あるいは負極を作用極に、対極にリチウム金属を用い、上記電池を組み立てる際と同じ電解液中でセパレータを介して試験セルを組んで測定した。すなわち目的とする電池系の初期充電条件に対応する正極の上限電位あるいは負極の下限電位まで、可能な限り低い電流密度で、正極が充電 (正極からのリチウムイオンの放出) できる容量、負極が放電 (負極へのリチウムイオンの吸蔵) できる容量として求めた。

【0049】【電池の評価】電池の評価は(i)過充電試験、及び(ii)高温保存試験の二種類を行った。

(i) 過充電試験

過充電試験は、(1)初期充放電 (容量確認)、次いで(2)満充電操作、さらに(3)過充電試験、の順に行った。

【0050】初期充放電 (容量確認) においては、1C (4.0mA)、4.2V上限の定電流定電圧法により充電した。充電のカットは、電流値が0.05mAに到達した時点とした。放電は0.2Cで3.0Vまで定電流で行った。ここで、1Cとは1時間で満充電できる電流値を表わし、0.2Cはその1/5の電流値で、また2Cはその2倍の電流値で、それぞれ満充電できる電流値を表わす。

【0051】満充電操作は、4.2V上限の定電流定電圧法 (0.05mAカット) により充電した。過充電試験は、1Cで4.99Vカット又は3hrカット (どちらか先に到達した方でカット) とした。過充電防止効果の優劣を見る指標としては、過充電後のコインセルを解体し、正極中に残存しているLiを元素分析で定量した値を、過充電深度として用いた。過充電試験後の正極組成を Li_xCoO_2 と表す時、 x (正極Li残存量) が大きいほど過充電が進んでおらず、過充電防止効果が高いことになる。

【0052】ここで、 x (正極Li残存量) は元素分析 (ICP発光分析) により求めた正極中のCoと正味のLiのモル数比より求めた。なお、正味のLiのモル数は同様の分析で正極中のリン(P)の定量も行い、これを LiPF_6 によるものとし、正極中の全Liモル数から LiPF_6 に相当するLiモル数を差し引いて求めた。

(ii) 高温保存試験

高温保存試験は過充電試験とは別に電池を作製し、

(1)初期充放電 (容量確認)、次いで(2)満充電操作、(3)高温保存試験、(4)保存後充放電 (保存後容量確認)、の順に行った。

【0053】初期充放電、満充電操作は過充電試験と同様の条件で行った。高温保存試験は満充電状態の電池を

60℃のオープン中、7日間保存した。保存後充放電は保存試験終了後、1時間室温で放置して電池の温度を室温に戻し、0.2Cで3.0Vまで定電流放電を行った。さらに、1C(4.0mA)、4.2V上限の定電流定電圧法により充電し、0.2Cで3.0Vまで定電流放電を行い、保存後の容量確認を行った。このときの充電のカットは、電流値が0.05mAに到達した時点とした。

【0054】高温保存安定性を見る指標としては保存後容量確認における容量を用い、容量が大きいものが高温保存安定性が高いと言える。

実施例1

電解液として、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の体積比3:7の混合溶媒に、1モル/リットルの濃度で六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)を溶解させた電解液にシクロヘキシルベンゼンを2重量%の濃度で、さらにジメチルスルホンを1重量%の濃度で添加したものをを用いた。

【0055】前記方法により製造したリチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

実施例2

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の濃度で、ジエチルスルホンを1重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0056】実施例3

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の濃度で、ジメチルスルホンを1重量%の濃度で、さらにビニレンカーボネートを2重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0057】実施例4

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の濃度で、ジメチルスルホンを1重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0058】実施例5

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の濃度で、ジメチルスルホンを1重量%の濃度で、さらにビニレンカーボネートを2重量%の濃度で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0059】比較例1

添加剤を加えなかったこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

比較例2

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。なお、過充電時に短絡によると思われる電圧振動が観測され、見かけの過充電電流量は大きくなった。

【0060】比較例3

添加剤としてシクロヘキシルベンゼンを2重量%の割合で、またビニレンカーボネートを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0061】比較例4

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。なお、過充電時に短絡によると思われる電圧振動が観測され、見かけの過充電電流量は大きくなった。

【0062】比較例5

添加剤としてジベンゾフランを2重量%の割合で、またビニレンカーボネートを2重量%の割合で添加したこと以外は実施例1と同様にして、リチウム二次電池の評価、および過充電後の電池を解体しての電極中のLi分析を行った。結果を表-1に示す。

【0063】

【表1】

表-1

| | 添加剤1 | 添加剤2 | 添加剤3 | 過充電深度X in Li_xCoO_2 | 保存後容量 (mAh/g) |
|------|-----------------|--------------|----------------|--|------------------|
| 実施例1 | シクロヘキシ ルベンゼン | ジメチル スルホン | 無し | 0.275 | 110.0 |
| 実施例2 | シクロヘキシ ルベンゼン | ジエチル スルホン | 無し | 0.273 | 107.4 |
| 実施例3 | シクロヘキシ ルベンゼン | ジメチル スルホン | ビニレンカ ーボネート | 0.298 | 110.1 |
| 実施例4 | ジベンゾ フラン | ジメチル スルホン | 無し | 0.260 | 103.6 |
| 実施例5 | ジベンゾ フラン | ジメチル スルホン | ビニレンカ ーボネート | 0.272 | 107.9 |
| 比較例1 | 無し | 無し | 無し | 0.163 | 106.1 |
| 比較例2 | シクロヘキシ ルベンゼン | 無し | 無し | 0.231 | 100.2 |
| 比較例3 | シクロヘキシ ルベンゼン | 無し | ビニレンカ ーボネート | 0.253 | 104.9 |
| 比較例4 | ジベンゾ フラン | 無し | 無し | 0.220 | 98.5 |
| 比較例5 | ジベンゾ フラン | 無し | ビニレンカ ーボネート | 0.238 | 102.1 |

【0064】上記表-1より、前記一般式(1)で表されるスルホン化合物と、過充電電位領域で酸化される前記一般式(2)または一般式(3)で表される分子量500以下の芳香族化合物とを共に添加することによって、過充電時の安全性が向上するとともに、高温保存中の過充電添加剤の反応を抑制し、電池の性能低下を緩和

することができることがわかる。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、過充電防止剤による過充電時の安全性を向上させることができるだけでなく、高温保存後の電池性能劣化をも抑制することのできる電解液が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 木下 信一

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ12 AK03 AL06 AM03

AM05 AM07 BJ03 BJ27 DJ16

DJ17 EJ11 HJ01 HJ02 HJ13

5H050 AA03 AA10 AA15 BA17 CA08

CB08 FA17 FA19 HA13